

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07003100 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 01 . 95**

(51) Int. Cl

**C08L 27/12
C08K 3/22
C08K 5/04
C08K 5/17
C08K 5/49**

(21) Application number: **05169537**

(22) Date of filing: **16 . 06 . 93**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **KANEKO TAKEO
SUGITANI KAZUTOSHI
SAITO MASAYUKI**

(54) **PRODUCTION OF BOTH FLUORORUBBER
COMPOSITION AND CURED MOLDED PRODUCT
THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluororubber composition causing no malmolding thereof in its molding through polyol curing in a mold, also good in mechanical properties by incorporating a polyol curing composition for fluororubber with, as curing promoter, an organic quaternary phosphonium salt plus a specific compound.

CONSTITUTION: The objective composition comprising (A) 100 pts.wt. of a fluororubber produced by

copolymerization between (1) vinylidene fluoride and (2) hexafluoropropylene, or between the components 1 and 2 and (3) tetrafluoroethylene, (B) 0.05-2 pts.wt. of an organic quaternary phosphonium salt (e.g. triphenylbenzylphosphonium chloride), (C) 0.05-2 pts.wt. of an organic quaternary ammonium hydrogensulfate (e.g. tetrabutylammonium hydrogensulfate) and/or a salt derived from 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene, (D) 0.1-10 pts.wt. of a polyhydroxy compound (pref. bisphenol AF) and (E) 0.5-30 pts.wt. of a metal oxide and/or metal hydroxide (e.g. magnesium oxide).

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-3100

(43)公開日 平成7年(1995)1月6日

(51)Int.Cl.⁶

C 08 L 27/12
C 08 K 3/22
5/04
5/17
5/49

識別記号

K J M
K J G
K J J
K J K

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全4頁)

(21)出願番号

特願平5-169537

(71)出願人

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(22)出願日 平成5年(1993)6月16日

(72)発明者

金子 武夫

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72)発明者

杉谷 和俊

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72)発明者

齊藤 正幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人

弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 フッ素ゴム組成物およびその加硫成形品の製造法

(57)【要約】

【構成】 (A) フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム等、(B) 有機4級ホスカニウム塩、(C) 有機4級アンモニウム硫酸水素塩および(または1, 8-二アザビシクロ(5, 4, 0)-7-クンデセンから誘導される塩、(D) ポリヒドロキシ化合物(E) 金属酸化物および/または金属水酸化物からなるフッ素ゴム組成物。

【効果】 本発明は、フッ素ゴムを塗型を用いてポリオール加硫により成形する際に成形工具のない良好な成形品が得られることから工業的価値が極めて高く、また、本発明により得られるフッ素ゴムの成形品は、自動車や航空機等の輸送機関のオーリング、オイルレール、ガスケット、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラム等に、また、化学プラントや食品プラント等の同様な部品や一般工業部品に幅広く使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フッ化ビニリデンおよび、キサフルオロプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム、またはフッ化ビニリデン、キサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンを共重合して得られるフッ素ゴム100重量部。

(B) 有機1級季テニウム塩 0.05～2重量部、
(C) 有機1級アミニウム硫酸水素塩、および「または」または1,8-ジアザビドロ[5,1,0]-7-ウレセイから誘導される塩から選ばれる少なくとも1種
0.05～2重量部、

(D) ポリビニルヨウ化合物 0.1～10重量部、

(E) 金属酸化物および「または」金属水酸化物またはそれらの混合物 0.5～3.0重量部、からなる金型を用いて成形する際に成形不良のないフッ素ゴム組成物。

【請求項2】 フッ素ゴムをポリオール加硫により金型を用いて圧縮成形、射出成形またはトランスター成形を行う際に請求項1記載のフッ素ゴム組成物を用いるフッ素ゴム加硫成形品の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフッ素ゴム組成物に関する、さらに詳しいは加硫性の改善された新規なフッ素ゴム組成物、およびその加硫成形品の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フッ素ゴムは優れた耐熱性、耐油性、耐薬品性等を有することから、自動車部品等を中心に各種の工業分野で広く用いられている。しかししながら、金型を用いてポリオール加硫により成形する際に加硫促進剤として有機1級季テニウム塩を用いると、成形品のウレタ部分等に加硫不良や発泡等が生じ、成形不良を起こすことがある。また、加硫促進剤として有機1級アミニウム塩を用いた場合には、成形不良は起こさないが、硬さやモリブデンが高くなり、伸びが低下するといふ問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、金型を用いてポリオール加硫により成形する際に成形不良がなく、機械的特性の良好なフッ素ゴム組成物、およびその加硫成形品の製造法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、前記の問題点を解決するため銳意検討を重ねた結果、加硫促進剤として有機1級季テニウム塩、および有機1級アミニウム硫酸水素塩または1,8-ジアザビドロ

[5,1,0]-7-ウレセイから誘導される塩とを併用することが有利であることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明は、(A) フッ化ビニリ

デンおよびキサフルオロプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム、またはフッ化ビニリデン、キサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンを共重合して得られるフッ素ゴム100重量部、(B) 有機1級季テニウム塩 0.05～2重量部、(C) 有機1級アミニウム硫酸水素塩および「または」1,8-ジアザビドロ[5,1,0]-7-ウレセイから誘導される塩 0.05～2重量部、(D) ポリビニルヨウ化合物 0.1～10重量部、(E) 金属酸化物および「または」金属水酸化物 0.5～3.0重量部、からなるフッ素ゴム組成物、および「または」素ゴムをポリオール加硫により金型を用いて圧縮成形、射出成形またはトランスター成形を行な際に請求項1記載のフッ素ゴム組成物を用いるフッ素ゴム加硫成形品の製造方法を提供する。

【0006】 本発明において(A)成分として用いられるフッ素ゴムは、フッ化ビニリデンおよびキサフルオロプロピレンを重量比10：6.0～8.0：2.0の割合で共重合して得られるフッ素ゴム、または前記割合のフッ化ビニリデンおよびキサフルオロプロピレンに、さらにテトラフルオロエチレンをフッ化ビニリデン、キサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンの合計重積に基づき3.5重積%以下の割合で共重合して得られるフッ素ゴムが好ましい。これらは単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

【0007】 また、これらのフッ素ゴムの分子量や分子量分布は特に制限されることはなく、用途や成形条件等に応じ、適宜選定される。これらのフッ素ゴムの製造には、例えは乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等の従来公知の重合法が好ましく採用される。

【0008】 本発明において(B)成分として用いられる有機1級季テニウム塩は、フッ素ゴムのポリオール加硫において、従来公知の加硫促進剤に対して使用可能である。

【0009】 (B)成分の具体例としてはトリオキシカルボン酸メチルテニウムクロライド、トリオキシカルボン酸ジメチルテニウムクロライド、メチルトリオキシカルボン酸メチルテニウムクロライド、テトラメチルホスホジメチルテニウムクロライド、メチルトリオキシカルボン酸メチルアセテート、テトラメチルホスホジメチルテニウムクロライド等が挙げられる。これらの化合物は単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

【0010】 (A)成分100重量部に対する(B)成分の使用量は0.05～2重量部、好ましくは0.1～0.6重量部、特に好ましくは0.1～0.6重量部の範囲である。

【0011】 本発明に用いられる(C)成分の有機1級アミニウム硫酸水素塩、または1,8-ジアザビドロ[5,1,0]-7-ウレセイから誘導される塩は、加硫促進剤であるとともに(B)成分と併用するこ

とにより、フッ素ゴムを金型を用いてポリオール加硫により成形する際に、機械的特性を低下させることなく成形品のウエント部分等の成形不良を防止することができる。

【0012】(C) 成分の具体例としては、硫酸水素ナトリウムアソニモニウム、硫酸水素ナトリウムチルメチルアソニモニウム、硫酸水素ナトリウムトリメチルアソニモニウム、硫酸水素ナトリウムアザビドクロ [5, 1, 0] 7 ウレthaneウムクロライドまたはプロマイド、8 ハイドロキシル [1, 8]-アザビドクロ [5, 1, 0] -7 ウレthaneウムクロライドまたはプロマイド、8 ハイドロキシル [1, 8]-アザビドクロ [5, 1, 0] -7 ウレthaneウムクロライドまたはプロマイド、8 ハイドロキシル [1, 8]-アザビドクロ [5, 1, 0] -7 ウレthaneウムクロライドまたはプロマイド、1, 8-ジアザビドクロ [5, 1, 0] -7 ウレthaneのp-トルエンスルホン酸塩等が挙げられる。

【0013】これらの化合物は単独で、または2種以上の混合物として用いられる。(A) 成分100重量部に対する(C) 成分の使用量は0.05~2重量部、好ましくは0.1~1重量部、特に好ましくは0.1~0.6重量部の範囲である。また、(B) 成分および(C) 成分は、フッ素ゴムのポリオール加硫において従来公知の他の加硫促進剤と併用してもよい。

【0014】本発明に用いられる(D) 成分のポリヒドロキシ化合物は、フッ素ゴムの加硫剤となるものであり、従来公知の化合物はすべて使用可能である。(D) 成分としては、ビスフェノールA-F、ビスフェノールA、ハイドロキノン、カテコール、含フッ素脂肪族ポリヒドロキシ化合物等が挙げられ、ビスフェノールA-Fが特に好ましく用いられる。(A) 成分100重量部に対する(D) 成分の使用量は0.1~1.0重量部、好ましくは0.5~5重量部の範囲である。

【0015】本発明に用いられる(E) 成分の金属酸化物または金属水酸化物としてはそれらの混合物はフッ素ゴムの加硫時に受酸剤として用いられるもので、ポリオール加硫において従来公知の化合物はすべて使用可能である。(E) 成分の具体例としては酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化鉛、酸化鋅、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。(A) 成分100重量部に対する(E) 成分の使用量は0.5~30重量部、好ましくは1~2.5重量部の範囲である。

【0016】本発明のフッ素ゴム組成物においては、必要に応じて、他の成形、例えばカーボンブラック、シリカ、カーボンウエーブ、炭酸カルシウム、二酸化カルシウム、硫酸カルシウム等の充填剤や補強剤、加工助剤、内部離型剤、接着促進剤、可塑剤、着色剤等を配合することができる。また、天然ゴムや他の合成ゴム、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等と併用することも可能である。

【0017】本発明のフッ素ゴム組成物は、前述の各成分をロールやニーター等の通常のゴムの混練装置により

均一に混合することにより得られる。こうして得られたフッ素ゴム組成物は、例えばプレス成形、射出成形やトランクルーム成形等の金型を用いて成形する際に、通常の成形とまったく同様にして成形することができる。しかも金型内での成形品のウエント部分等の加硫不良や発泡等の成形不良の発生が防止され、良好な成形品が得られる。

【0018】また、本発明のフッ素ゴム組成物は、例えば押し出し成形、カーボン成形、溶剤に浴かしてからローラー等やディスク成形等の通常のゴムの成形方法により加硫、成形することも可能である。加硫条件は、成形しようとするものの形状や条件により適宜決めるものであるが、おおむね、100°C~110°Cで数秒~2~4時間の範囲である。また、得られた加硫物の特性を安定化させるために2次加硫を行ってよい。その場合の条件としては、おおむね、150°C~300°Cで30分~18時間程度である。

【0019】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、実施例中、部とは重量部を示す。

【0020】実施例1

乳化重合法により、ジ化ビニリデン-1-キサフルオロブロピレン=6.0、1.0(重量比)、固有粘度[η]=0.55dl/gのゴムを得た。このフッ素ゴム100部に対してMTカーボン3.0部、ビスフェノールA-F1.5部、トリエチニルホウ酸ナトリウムウムクロライド0.2部、硫酸水素ナトリウムアソニモニウム0.2部、キャロリヤード15.0(協和化学工業製、酸化マグネシウム)3部、およびカルゼント(荏原化学製、水酸化カルシウム)6部をロールにより均一に混合してフッ素ゴム組成物を得た。

【0021】得られたフッ素ゴム組成物を厚さ5mmにて一端アウトし、幅2cm、長さ18cmに裁断してプレートームを作成した。次に、得られたプレートーム3個を内径3.8mm、大きさ2mmのO-リング9個取りの金型に横3列にO-リングのキャビティ上に仕込み、170°Cで20分間加硫した。同様にして、O-リングを90個加硫成形した。

【0022】これらのO-リングはいずれも加硫不完全で発泡しない良好な成形品であった。また、ここで得られたフッ素ゴム組成物を170°Cで20分間加硫し、さらに230°Cで2~4時間2次加硫し、厚さ2mmの加硫ゴムの一端を得た。これを、JIS-K6301に従い、物性を測定したところ、硬さ73、100%モーメンテム7.5kg/cm²、引張り強さ6.3kg/cm²、伸び200%だった。

【0023】比較例1

実施例1で硫酸水素ナトリウムアソニモニウムを用いずに、トリエチニルホウ酸ナトリウムクロライドを0.4部用いること以外は実施例1とまったく同様にし

てO-リングを90個加硫成形したところ、90個すべてにおいてウェルト部分が加硫不足により成形不良をおこした。

【0024】比較例2

実施例1で硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いるかわりにテトラブチルアンモニウムプロマイドを用いること以外は実施例1とまったく同様にしてO-リングを90個加硫成形したところ、これらは90個いずれも良好な成形品であった。また、実施例1と同様にして物性を測定したところ、硬さ79、100%モジュラス108kg/cm²、引張り強さ153kg/cm、伸び140%だった。

【0025】実施例2

実施例1で硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いるかわりに8-ヘンジル-1,8-アザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライドを用いること以外は実施例1とまったく同様にしてO-リングを90個加硫成形したところ、これらは90個いずれも良好な成形品であった。また、実施例1と同様にして物性を測定したところ、硬さ75、100%モジュラス78kg/cm²、引張り強さ171kg/cm、伸び20%だった。

*0%だった。

【0026】実施例3

実施例1で硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いるかわりに1,8-アザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニンのp-トルエンスルホン酸塩を用いること以外は実施例1とまったく同様にしてO-リングを90個加硫成形したところ、これらは90個いずれも良好な成形品であった。また、実施例1と同様にして物性を測定したところ、硬さ74、100%モジュラス73kg/cm²、引張り強さ160kg/cm²、伸び200%だった。

【0027】

【発明の効果】本発明のノン素ゴム組成物は、従来のノン素ゴム同様に優れた特性を有し、かつ金型を用いて加硫成形する際に成形不良を防止できることから工業的価値の極めて高いものである。また、本発明により得られるノン素ゴムの成形品は、その優れた特性に基づき、自動車や航空機等の輸送機関のO-リング、オイルシール、ガスケット、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラム等に、また、化学プラントや食品プラント等の同様な部品や一般工業部品に幅広く使用される。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06329861 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 11 . 94**

(51) Int. Cl

**C08L 27/12
C08K 5/14
C08L 27/10
C08L 29/10
// C08F259/08**

(21) Application number: **05140068**

(22) Date of filing: **19 . 05 . 93**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **KANEKO TAKEO
SUGITANI KAZUTOSHI
SAITO MASAYUKI
HIRAI HIROYUKI**

**(54) FLUORINE-CONTAINING RUBBER
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which gives vulcanized products of high resistance to engine oil containing amine additives and excellent low-temperature properties by using two kinds of fluorine rubber, an organic peroxide and an unsaturated poly-functional compound.

CONSTITUTION: The objective composition comprises (A) a fluorine rubber prepared by copolymerization of vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene and propylene,

(B) another fluorine rubber prepared by copolymerization of a I or Br-containing monomer such as 4-bromo-3,3,4,4-tetrafluorobutene-1, perfluoroalkyl vinyl ether and a fluorine-containing unsaturated monomer such as vinyl fluoride, (C) an organic peracid such as benzoyl peroxide, and (D) an unsaturated polyfunctional compound, preferably triallyl cyanurate. It is preferred that the components A and B are used at an (95-10)/(5-90) A/B weight ratio and components C and D are used in amounts of 0.5 to 5 pts.wt. and 1 to 10 pts wt., based on the total 100 pts.wt. of components A and B, respectively.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-329861

(43)公開日 平成6年(1994)11月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 27/12	L G G			
C 08 K 5/14	K J J			
C 08 L 27/10	L F X			
29/10	L G Z			
// C 08 F 259/08	M Q J			

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-140068

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(22)出願日 平成5年(1993)5月19日

(72)発明者 金子 武夫

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72)発明者 杉谷 和俊

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72)発明者 斎藤 正幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素ゴム組成物

(57)【要約】

【構成】 フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム、ヨウ素または臭素を含有する単量体、パーフルオロアルキルビニルエーテルおよび少なくとも1種のフッ素含有の不飽和単量体を共重合して得られるフッ素ゴム、有機過酸化物および不飽和多官能性化合物からなる含フッ素ゴム組成物。

【効果】 アミン系の添加剤等が配合された耐熱性の良好なエンジンオイルに対しても優れた性能を有し、さらに低温特性も良好な加硫物を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フタ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレングリコールを共重合して得られる含フタ素ゴム、

(B) ジウツまたは臭素を含有する单量体、トーナルオロアクリルセミカルボネートおよび少なからずも1種の含フタ素含有の不饱和单量体を共重合して得られる含フタ素ゴム、

(C) 有機過酸化物、

(D) 不饱和多官能性化合物、からなる含フタ素ゴム組成物。
10

【請求項2】 (A) 成分が主鎖に炭素-炭素不饱和三重結合を有する請求項1記載の含フタ素ゴム組成物。

【請求項3】 (E) 2価の金属水酸化物および2価の金属酸化物から選ばれる少なくとも1種および

(F) 有機オキシウム化合物を配合してなる請求項1記載の含フタ素ゴム組成物。

【請求項4】 (F) 成分が一般式R¹-R²-R³-N-HSO₃⁻ (R¹、R²、R³、R⁴は同一または異なる炭素数1～20の置換または非置換の1価の脂肪族炭化水素基)で示される有機1級アミノオキシウム塩である請求項3記載の含フタ素ゴム組成物。
20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機過酸化物加硫可能な含フタ素ゴム組成物に関し、さらに詳しく述べて耐熱性、オイル性に優れた含フタ素ゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】自動車の高級化に付い、そこで用いられるエンジンオイルの耐熱性はアミン系の老化防止剤等を添加することによりますます向上し、従来のフタ化ビニリデンおよび、キサブルオロプロピレングリコールを共重合して得られる含フタ素ゴムが注目され、テトラフルオロエチレンおよび、キサブルオロプロピレングリコールを共重合して得られる含フタ素ゴム材料では耐アミン性に劣るため耐油性が充分ではなくてきている。
30

【0003】一方、フタ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレングリコールを共重合して得られる含フタ素ゴムは、他の含フタ素ゴムと比較してアミン系添加剤等を含有する耐熱性の優れたエントリオイルに対しても優れた性能を有することが知られているが低温特性が不十分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、アミン系の添加剤等が配合された耐熱性の良好なエンジンオイルに対してても優れた性能を有し、さらに低温特性も良好な含フタ素ゴム材料を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、上記課題は、(A) フタ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレングリコールを共重合して得られる含フタ素ゴム、

(B) ジウツまたは臭素を含有する单量体、トーナルオロアクリルセミカルボネートおよび少なからずも1種の含フタ素含有の不饱和单量体を共重合して得られる含フタ素ゴム、(C) 有機過酸化物、(D) 不饱和多官能性化合物からなる含フタ素ゴム組成物により解決される。

【0006】本発明に用いられる(A) 成分がフタ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレングリコールを共重合して得られる含フタ素ゴムは、その共重合割合がそれぞれ0.2～9.0モル%、5～6.5モル%、および5～5.0モル%の範囲であり、好ましくは2～6.5モル%、2.0～6.0モル%、および1.0～1.5モル%の範囲である。

【0007】(A) 成分の含フタ素ゴムの製造には、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合など各種重合方式の採用が可能であり、ブリーランカウ開始剤を使用する触媒重合法、電離性放射重合法、ヒドロゲン系重合法など適宜採用され得る。

【0008】また、(A) 成分の含フタ素ゴムの有機過酸化物による加硫を容易にするために加硫部位としてブリーランカウ剤に脱フタ化水素により炭素-炭素三重結合を導入したり、ジウツまたは臭素含有のモノマーを共重合させてもよい。また、(A) 成分には、通常有機過酸化物加硫用に行われる上記の加硫部位が導入されていないとも、良好な加硫特性が得られ、良好な物性を有する加硫物を得ることができる。その際には、(E) 成分および(F) 成分を添加することが必要である。

【0009】本発明に用いられる(B) 成分の含フタ素ゴムは有機過酸化物加硫での加硫部位となるジウツまたは臭素を含有する单量体、トーナルオロアクリルセミカルボネートおよび少なからずも1種の含フタ素含有の不饱和单量体をそれぞれ0.1～1.0モル%、1.2～5.0モル%および5.0～8.7.9モル%の割合で共重合することにより得られるものである。

【0010】ここで、含フタ素含有の不饱和单量体としてはフタ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、キサブルオロプロピレングリコール、フタ化ビニル、テロコロラジカルオエチレン等が単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

【0011】(B) 成分の含フタ素ゴムの製造においては、(A) 成分と同様の方法が採用される。(A) 成分と(B) 成分との混合割合は、要求される特性により適宜決定されるものであるが、おおよそ5～1.0、15～90(重量比)の範囲である。

【0012】本発明に用いられる(C) 成分の有機過酸化物は、加硫剤として用いられ、O-O₂結合をもつ有機化合物であり、ジオキサン、ケタメル、アルキルハニオキサイド、ジアセチルオキサイド、ヘキオキサイド

ステル、ハイドロマー・オキサイドなどが採用される。

【0013】これらを具体的に例示すれば、(A) イソブチル-
オキサイド、ジメチル-オキサイド、エチル-オキサイド、
ジメチル-オキサイド、2, 5-(イソブチル-2, 5-)(イ
ソブチル-2-オキシ)-オキサン、2, 5-(イソブチ
ル-2, 5-)(イソブチル-2-オキシ)-オキサン-3
a、n-(イソブチル-2-オキシ)-p-アリノ
プロピル-オキシ、1, 1-ビツ(イソブチル-2-オキ
シ)-3, 3, 5-トリメチル-クロロ-キサンなどがあ
げられる。

【0014】これら有機過酸化物の使用量は、(A) 成
分および(B) 成分の合計10.0重量部当たり0.1～
1.0重量部、好ましくは0.5～5重量部の範囲であ
る。本発明に用いられる(D) 成分の不飽和多官能性化
合物性加硫助剤として用いられ、多アリル化合物、メタ
クリレート化合物、ジセニル化合物、オリゴタリエートなど
が挙げられる。なかでもオリアリルイソ、アリル
イソ、メタリルイソ、トリアリルイソ、トリメチローリルイ
ソ、トリメタクリレート等が好ましい。これら不飽和多官能性
化合物の使用量は、(A) 成分および(B) 成分の合
計10.0重量部当たり0.5～2.0重量部、好ましくは
1～1.0重量部の範囲である。

【0015】また、前述のように、本発明の組成物にお
いて、(A) 成分が通常有機過酸化物加硫用に行われる
加硫部位が導入されていない実質的に主鎖が飽和の半
胱アミド、かく(A) 成分と(B) 成分の合計に占める

(A) 成分の割合が7.0重量%以上の場合には、(E)
成分の2価の金属水酸化物および2価の金属酸化物から
選ばれることとともに1種、おまけ(E) 成分の有機オニ
ウム化合物が配合されていることが重要である。

【0016】(E) 成分および(F) 成分が配合されて
いることにより、(A) 成分の含む、素コムが加硫部位
を有しないと、有機過酸化物により優れた物性を示す
加硫物が得られるものである。(E) 成分の2価の金属
水酸化物または2価の金属酸化物としては、マグネシウム、
カルシウム、鉛、亜鉛等の水酸化物および酸化物が
挙げられる。これら金属水酸化物、酸化物の使用量は
(A) 成分および(B) 成分の合計10.0重量部当たり
1～2.0重量部、好ましくは2～1.0重量部の範囲であ
る。

【0017】(F) 成分の有機オニウム化合物は、加硫
時に含む素コムから脱離化水素反応を促進し、加
硫を円滑に行われるものであり、特に炭素数1～2の
の脂肪族二級アミンの素コム硫酸ナトリウム好ましく用い
られる。

【0018】これらの有機オニウム化合物としては、硫酸
水素ナトリウム、モニウム、硫酸水素ナトリウム、
硫酸水素ナトリウムチルアミノニモニウム、硫酸水素ナ
トリウムチルアミノニモニウム、硫酸水素ナトリウムチ

ルアミモニウム、8-ヒドロ-1, 8-ジアザビ
ニクロ(5, 4, 0)-7-ウニテセニウム・p-トル
エンスルホン酸塩、8-ヒドロ-1, 8-ジアザビ
ニクロ(5, 4, 0)-7-ウニテセニウムクロライド、
8-ヒドロスルホン酸ニウムクロライド、8-ヒドロスル
ホン酸クロマイド等が例示される。

【0019】これに、有機オニウム化合物の使用量は、
(A) 成分および(B) 成分の合計10.0重量部に対
して通常0.3～5重量部、好ましくは0.5～3重量部
を使用する。0.3重量部以下では充分な加硫密度およ
び加硫物性が得られず、また5重量部以上ではスコット
現象等の成形加工性に悪影響をおよぼすとともに耐薬品
性等の加硫物の特性を低下させる。

【0020】本発明の組成物には、加硫ゴムの製造に際
して通常使用されるカーバイド、ブリッケン、シリ
カ、クレイ、タルクのとき補強剤、その他の充填剤、
顔料、酸化防止剤、安定剤、加工助剤、内部離型剤など
を添加、配合してもよい。

【0021】本発明の組成物の製造に際しては、含む
素コム、有機過酸化物、不飽和多官能性化合物、および
必要に応じてその他の添加剤を均一に混合すること
を望ましい。かかる混合は、従来より通常使用されてい
るゴム混練用ローラ、ミキサーまたはヘリカルミキサ
ー等によって行われ得る。混合時の作業条件は特に限定
されないが、通常は3.0～8.0°C程度の温度で約1.0～
6.0分間混練することによって、系加配合物を含む素
コム中に充分分散混合し得る。

【0022】また、かかる系加配合物を適当に溶媒中に
溶解分散し、懸濁溶液とするとも可能である。さら
に、混合を最初から媒体中で行い得る方法も混合
も可能である。このような場合には、ローラ、ミキサー
、ホモジナイザー等の混合機を用いることによつて石
灰助の配合物が得られる。また、有機オニウム化合物の
混合に際しては、含む素コム製造後の水性分散液の状
態で混合することにより、より効果的に分散され得る。
なお、混合時の作業条件や操作は、使用原料および配合
物の種類や目的に応じて最適条件を選定して行うのが望
ましい。

【0023】本発明の組成物は、通常の成型加工の他、
押し出し、トランクチャー、カーブ、ロールコー
ト、ほり抜き、含浸等の連続成型加工法により、シート、
フィルム、ローラー、ホルダー、アーマー、チャック、革
、引布、複合板のとき成形物などに成形加工され得
るものであり、その他各種成形加工法によつて成形品、
特殊成形品例えばシート、糊等、などにも成形加工さ
れ得るものである。このように成形加工された本発明の
組成物は、後述のとき加硫手段によつて加硫物にされ
得る。かくして、本発明の組成物が、加硫ゴム製品が得
られるものである。

【0024】本発明において、加硫を行う際の操作は、

従来より通常使用されている操作を探用し得る。例えば、成形型中で加圧しながら加熱する操作が採用され、また押し出し、カレンダーロールなどで成形した後、加熱が中または蒸気釜中で加熱する操作が採用され得る。

【0025】加硫時の作業条件などは、使用原料や配合に応じて最適条件を選定して行うのが望ましいが、加硫温度は通常100～100℃程度であり、また、加熱時間は特に限定されないが、有機過酸化物の種類や加硫温度に応じて数秒～数時間の範囲で選定される。なお、得られる加硫物の再加熱処理も採用可能であり、物理的性質の向上に役立つものである。例えは、150～250℃温度で、0.5～2.5時間程度の再加熱処理が採用され得るなどである。

【0026】

【実施例】

(合成例1) 乳化重合法によりラテックスを製造した。このラテックスを凝集し、洗浄、乾燥することにより白色の含フッ素ゴムを得た。これを含フッ素ゴム-1として以下で用いた。

【0027】(合成例2) 合成例1で得られたラテックスをテトラブチルアミモニウムプロマイドおよびKOH*

*の存在下に80℃で1時間熱処理し、これを洗浄、乾燥することにより主鎖に二重結合が導入された褐色の含フッ素ゴムを得た。これを含フッ素ゴム-2として以下で用いた。

【0028】(合成例3) 乳化重合法によりラテックスを製造した。このラテックスを凝集し、洗浄、乾燥することにより白色の含フッ素ゴムを得た。これを含フッ素ゴム-3として以下で用いた。

【0029】(実施例1～4、比較例1～2) 表1に示す組成に従い、各種の配合材料をロールで均一に混合してゴム組成物を得た。それらを170℃で10分間グリス加硫した後、オーブン中で230℃で2.4時間2次加硫した。得られた加硫物をJIS-K6301に従い、常態物性および耐油性を測定した。結果を表1に示した。表1中、「実」は実施例を、「比」は比較例を示す。

【0030】

【表1】

	実1	実2	実3	実4	比1	比2
含フッ素ゴム-1	70	50	30			
含フッ素ゴム-2				50	100	
含フッ素ゴム-3	30	50	70	50		100
MTカーボン	30	30	30	30	30	30
バーカドックス14 *1	1	1	1	1	1	1
トリアリルイソシアヌレート	3	3	3	3	3	4
キヨーワマグ150 *2	3	3	3	3	3	
カルピット *3			3	3		4
TBAHS *4	1	1				
DBU *5			1			
常態物性						
硬さ JIS-A	72	70	70	70	73	69
100%モジュラス Pa	6.8	7.1	7.1	7.0	6.7	7.2
引張り強さ MPa	16.4	17.5	18.0	18.0	16.5	18.5
伸び (%)	200	190	190	180	190	185
耐油性 *6						
硬さ変化	-1	0	+1	-1	-3	+2
引張り強さ						
変化率 (%)	-20	-22	-30	-22	-18	-45
伸び変化率 (%)	-18	-21	-30	-22	-16	-44
低温特性						
TR-10 (°C)	-14	-19	-24	-19	-8	-29

【0031】*1: 有機過酸化物 (日本油脂製)

*2: 酸化マグネシウム (協和化学工業製)

*3: 水酸化カルシウム (近江化学製)

*4: 硫酸水素テトラブチルアンモニウム

*5: 8-ヘキサジマー-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-7-ウレデセニウム・p-トルエンスルホン酸塩

*6: トヨタモーターオイル キャッスルグリーンSG, 175°C, 70Hr

【0032】

* 【発明の効果】本発明は、アミン系の添加剤等が配合された耐熱性の良好な加硫物を与えるエンジンオイルに対しても優れた性能を有し、さらに低温特性も良好な含フッ素ゴム組成物を提供するものであり、得られた加硫物はその優れた加硫物性に基づき、自動車のラジエーター、エンジン回りのO-リング、ガスケット、シール材、ダイヤフラム、チューブ、ホース等、食品プラントや化学プラント等の同様の部品等の広範囲の用途において極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 平井 浩之

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社千葉工場内

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11029678 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 02 . 99**

(51) Int. Cl

C08L 27/12
C08K 3/04
C08K 9/04
C08L 27/16
H01B 1/24
//(C08L 27/12 , C08L 71:12)

(21) Application number: **09185278**

(71) Applicant: **OKURA IND CO LTD**

(22) Date of filing: **10 . 07 . 97**

(72) Inventor:
TAKECHI SHIGETOSHI
OKUNAKA KAZUKI
AKAGI HIDEYUKI
KANEOKA KUNIO
TANGE YOSHIHIRO

(54) **SEMICONDUCTIVE FLUORORESIN COMPOSITION**

characteristics.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a semiconductive fluororesin composition not only capable of stably manifesting a prescribed volume specific resistance within a rage of 1×10^5 - $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ in good accuracy but also having small voltage and environment dependence of the volume specific resistance, excellent in processability, and having good physical and mechanical

SOLUTION: This resin composition is the one comprising 100 pts.wt. thermoplastic fluororesin, 1-40 pts.wt grafted carbon black and 1-15 pts.wt. thermoplastic polyether-based resin, or the one comprising 100 pts.wt thermoplastic fluororesin, 1-40 pts.wt. grafted carbon black and 1-15 pts.wt. thermoplastic polyether-based resin and 0.05-2 pts.wt. ionic electrolyte.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-29678

(43)公開日 平成11年(1999)2月2日

(51)Int.Cl.⁶

C 08 L 27/12
C 08 K 3/04
9/04
C 08 L 27/16
H 01 B 1/24

識別記号

F I

C 08 L 27/12
C 08 K 3/04
9/04
C 08 L 27/16
H 01 B 1/24

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-185278

(71)出願人 000206473

大倉工業株式会社

(22)出願日

平成9年(1997)7月10日

香川県丸亀市中津町1515番地

(72)発明者 武智 重利

香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内

(72)発明者 奥中 一樹

香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内

(72)発明者 赤木 英之

香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導電性フッ素系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲において所定の体積固有抵抗を安定して精度良く発現することができるのみならず、体積固有抵抗の電圧依存性、環境依存性が少なり、加工性に優れ、良好な物理的、機械的特性を有する半導電性フッ素系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 热可塑性フッ素系樹脂100重量部、グラフト化カーボンブラック1～40重量部、热可塑性ポリエーテル系樹脂1～15重量部よりなる。あるいは、热可塑性フッ素系樹脂100重量部、グラフト化カーボンブラック1～40重量部、热可塑性ポリエーテル系樹脂1～15重量部、およびイオン電解質0.05～2重量部よりなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性フッ素系樹脂100重量部、パラフィン化カーボンプラック1~10重量部、熱可塑性ポリエーテル系樹脂1~15重量部よりなることを特徴とする半導電性フッ素系樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性フッ素系樹脂100重量部、パラフィン化カーボンプラック1~10重量部、熱可塑性ポリエーテル系樹脂1~15重量部、およびイオン電解質0.05~2重量部よりなることを特徴とする半導電性フッ素系樹脂組成物。

【請求項3】 イオン電解質が、アルカリ金属のチオ、アソ酸塩、ハロゲン化合物、ハロゲンの酸素酸塩のうちから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項2に記載の半導電性フッ素系樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性フッ素系樹脂が、ポリマー化と共にテフロンまたは、ポリエーテル系樹脂共重合体であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の半導電性フッ素系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【00001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導電性領域($10^1 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)において安定した体積固有抵抗を示す半導電性フッ素系樹脂組成物に関するものである。

【00002】

【従来の技術】 従来、熱可塑性樹脂へ半導電性を付与する方法として、熱可塑性樹脂に、イオン伝導性樹脂、あるいはカーボンプラックや金属粉末等の無機系材料を添加することが一般的に行われている。これら半導電性樹脂組成物は成形加工されて、プリント基板、ワイヤミリ、コマツ機等のOA機器の各種部材として利用されている。

【00003】 上記したイオン伝導性樹脂としては、ポリアルキレノキサイド鉛を有する重合体、1級アンモニウム塩、カルボン酸塩、あるいはハロゲン酸塩等を有するイオン交換剤等が知られており、該イオン伝導性樹脂が熱可塑性樹脂へ添加されてなる組成物は、安定して $10^1 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の体積固有抵抗を示すといふ特徴を有している。しかしながら、イオン伝導性樹脂は添加量が一定以上になると電気抵抗の低下が小さく、特に $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積固有抵抗の樹脂組成物を得るには大量的イオン伝導性樹脂を添加しなければならず、熱可塑性樹脂本来の特性が失われるうとともに、加工性の面にも支障をきたすという問題があつた。また、高温高湿下における体積固有抵抗と低温低湿下における体積固有抵抗との差、いわゆる環境依存性が大きいといふ欠点もあつた。

【00004】 一方、カーボンプラックや金属粉末等の無機半導電性材料を用いた場合は、これまでの接触による電気伝導によって導電性を出現させているため熱可塑性樹

脂中の分散性が特に重要で、僅かな加工条件や添加量の違いで電気抵抗が大きく変化し、同一成型品中でも位置による電気抵抗のバラツキが大きくなり、安定して半導電性を示す成型品を得ることが困難であった。また、無機系導電性材料の添加割合を多くすると製品の機械的強度の低下や表面の粗面化という問題も生じる。さらに、経時と共に一度分散していたままで無機系導電性材料が熱可塑性樹脂中に再凝聚し経時により電気抵抗が変化するという問題もあつた。なお、無機系導電性材料の添加率においては、体積固有抵抗 $1 \sim 10^1 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲は不安定領域と呼ばれており、電気抵抗のコントロールが難しいといふことが一般的に知られている。

【00005】 また、熱可塑性樹脂の一つであるフッ素系樹脂は、非粘着性、非汚染性、耐薬品性、耐水性等に優れた特性を有しており、このような特異な性質に注目して、フッ素系樹脂に半導電性を付与してプリント基板、ワイヤミリ、コマツ機等のOA機器用の部材として応用するという試みが進められている。しかしながら、フッ素系樹脂を用いた場合においても前記した問題は何も変わるものでない、これらの問題の解決策が望まれていた。

【00006】 このような問題を解決するため特開平7-1113029号公報にはポリエーテル系樹脂、導電性ワイヤー、および熱可塑性ポリエーテル系樹脂がなる半導電性樹脂組成物が開示されている。この組成物は熱可塑性ポリエーテル系樹脂を併用することにより、ポリエーテル系樹脂、および導電性ワイヤーのみよりなる組成物に比し半導電性領域を示す半導電性ワイヤーの添加量領域を拡大させている。しかしながら、用途によってはさらに広い添加量領域で半導電性を示す組成物が要望されていた。

【00007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような状況に鑑みてされたもので、 $1 \sim 10^1 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲において安定した体積固有抵抗を安定して精度良く発現することができるならず、体積固有抵抗の電圧依存性、環境依存性が小さく、加工性に優れ、良好な物理的、機械的特性を有する半導電性フッ素系樹脂組成物を提供することを課題とする。

【00008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは錫膏研究を重ねた。その結果、熱可塑性フッ素系樹脂、カーボン化カーボンプラック、熱可塑性ポリエーテル系樹脂を所定量含む組成物によつて、また該組成物にさらにイオン電解質が添加された組成物によつて前記課題が解決できることを見出した本発明に至つた。すなわち本発明によれば、熱可塑性フッ素系樹脂100重量部、カーボン化カーボンプラック1~40重量部、および熱可塑性ポリエーテル系樹脂1~15重量部よりなることを特徴とする

半導電性フッ素樹脂組成物が提供される。また、熱可塑性フッ素系樹脂100重量部、グラフト化カーボンプラック1～10重量部、熱可塑性ポリエチレン系樹脂1～15重量部、およびイオン電解質0.05～2重量部よりなることを特徴とする半導電性フッ素系樹脂組成物が提供される。またより好ましくは、イオン電解質が、アセト酸鈷、クロロ化物、ハロゲンの酸素酸塩のうち選択される少なくとも一種である前記半導電性フッ素系樹脂組成物が提供される。さらに、熱可塑性フッ素系樹脂が、ポリビニルビロジン、および「または、ポリビニル化ビニルビロジン」、および「または、ポリビニル化ビニルアセチル共重合体であることを特徴とする前記いずれかの半導電性フッ素系樹脂組成物が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明者等は、前記課題を達成するため、各種材料について鋭意検討した。この結果、グラフト化カーボンプラック、および熱可塑性ポリエチレン系樹脂を添加した熱可塑性フッ素系樹脂組成物が、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲、特に $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲において安定した体積固有抵抗を示すことを見出し、本発明に至った。

【0010】即ち、本発明の半導電性フッ素系樹脂組成物は熱可塑性フッ素系樹脂に電子伝導性を有するグラフト化カーボンプラック、およびイオン伝導性を有する熱可塑性ポリエチレン系樹脂を所定量添加したものであって、さらに詳しく述べるカーボンプラックの表面、グラフト鉛を導入したグラフト化カーボンプラックを用いることによって無機系導電性材料であるカーボンプラックの分散性を著しく向上させている。これにより本発明の半導電性フッ素系樹脂組成物は高いカーボンプラックの添加量領域において、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲、特に $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲において安定した体積固有抵抗を示すとともに、体積固有抵抗の電圧依存性、環境依存性が少なくて、加工性に優れ、良好な物理的・機械的特性を有する成型品を与えるのである。

【0011】本発明に用いられる熱可塑性フッ素系樹脂としては、ポリビニル化ビニルビロジン、四元共重合体、四元共重合モノマー、四元化ビロジン、四元化ビロジン-二元化ビロジン共重合体、四元化ビロジン-二元化ビロジン-二元化ビロジン共重合体、二元化ビロジン-四元化ビロジン-二元化ビロジン共重合体、二元化ビロジン-二元化ビロジン-二元化ビロジン共重合体等が挙げられ、これらが単独であるいは複数種組み合わされて用いられるか、ポリビニル化ビニルビロジン、および、または、その共重合体が成形加工性の観点から特に好ましい。

【0012】本発明のグラフト化カーボンプラックに用

いられるカーボンプラックとしては、通常の「アーネス・ブラック」、チャーチル・ブラック、アセチル・ブラック等を用いることができる。特に平均粒子径3.5 nm以下のカーボンプラックは少量の添加で半導電性フッ素系樹脂組成物が得られるので特に好ましい。

【0013】本発明で用いられるグラフト化カーボンプラックは電子伝導性材料であるカーボンプラックとグラフト鉛を共有結合をして結合したものである。この製造方法としては、カーボンプラック表面に存在するアリコートカルボキシル基等を利用してグラフト鉛となるポリマー、オリゴマー、あるいはモノマーを化学的に結合すればよい。具体的には、カーボンプラック表面に重合性重結合を有するモノマーをラジカル発生剤を用いてラジカル重合を行ないラジカルカーボンカーボンプラック表面のラジカルとのカルボニル反応によってポリマー鉛とカーボンプラックとを結合させる方法、エポキシ基、オキセナトリウム基、アミノ基等の活性基と重合性重結合とを同一分子中に有するモノマー、およびグラフト鉛となる重合性重結合を有するモノマーをカーボンプラック表面にラジカル重合させると共に、生成したポリマー中のエポキシ基、オキセナトリウム基、アミノ基等とカーボンプラック表面のカルボキシル基を反応させることによってカーボンプラック表面にポリマー鉛をグラフトさせら方法、エポキシ基、オキセナトリウム基、あるいはアミノ基等の活性基を有するポリマーとカーボンプラックとを加熱混練することによってグラフト化させら方法等が挙げられる。

【0014】ここで用いられるエポキシ基、オキセナトリウム基、アミノ基等の活性基と重合性重結合とを同一分子中に有するモノマーとしては例えればアクリルアクリレート、オキセナトリウムアクリレート、オキセナトリウムアクリレート等が挙げられる。また、グラフト鉛となる重合性重結合を有するモノマーとしては例えれば、アルキル(メタ)アクリレート、スチレン、酢酸ビニル、エチレン、ブロピレン等が、ポリマーとしてはこれを重合させたものが挙げられ、熱可塑性を示すものであればよい。これでも良い。この際、カーボンプラックと結合していない反応のグラフト鉛用ポリマーやグラフト化されていない未反応のカーボン鉛用ポリマーが少量残していいし、本発明においては何ら差し支えもない。このことから、本発明ではカーボンプラックと結合していない反応のグラフト鉛用ポリマーやグラフト化されていない未反応のカーボン鉛用ポリマーが少量混入したものも含めてグラフト化カーボンプラックと統称する。また、グラフト化カーボンプラックの製造に用いたグラフト鉛用モノマーまたはポリマーの、グラフト化カーボンプラック中にに対する重量割合をグラフト化カーボンプラック中のグラフト鉛の割合とする。

【0015】このようにして得られるグラフト化カーボンプラック中のグラフト鉛の割合は特に限定されるもの

ではないか、好ましいはグラフト化カーボンゴム中の10～90重量%、さらには20～70重量%を含めるように設定するのが好ましい。90重量%よりゴムの主鎖含量が多いと、半導電性領域の樹脂組成物を得るために大量のグラフト化カーボンゴムを添加しなければならないが、そのため加工性が低下する傾向がある。

【0016】グラフト化カーボンゴムの添加量は、熱可塑性ポリマー系樹脂100重量部に対して1～10重量部が好ましい。グラフト化カーボンゴムの添加量が10重量部を超えると組成物中の熱可塑性ポリマー系樹脂の割合が相対的に少くなるため、熱可塑性ポリマー系樹脂の特性が失われるばかりでなく加工性が悪くなり好ましくない。逆に、1重量%未満では目的とする半導電性を発現することができないので好ましくない。

【0017】熱可塑性ポリマー系樹脂へ通常のグラフト化カーボンゴムを添加するだけでは半導電性を示すグラフト化カーボンゴムの添加量領域は狭く、ハラッキの少ない半導電性樹脂を得るのが困難である。本発明の特徴の一つは、これら二組成に加えて熱可塑性ポリエーテル系樹脂を添加することにある。熱可塑性ポリエーテル系樹脂を添加することにより半導電性樹脂を得るためのグラフト化カーボンゴムの添加量領域が著しく広かり、体積固有抵抗のハラッキが少ない半導電性ポリマー系樹脂組成物となる。

【0018】上記した熱可塑性ポリエーテル系樹脂としては、オキサリド酸イオウキセイナト鉛を有する分子量30000以上の高分子化合物であればいずれも良い。例えばオキサリド酸イオウキセイナト、ジオキビレート、オキセイナト共重合体、エチレンオキセイナト共重合体、オキセイナトアクリレート、オキセイナトエーテルアミド、オキセイナトエーテルアセテート等を挙げることができる。熱可塑性ポリエーテル系樹脂の添加量は、熱可塑性ポリマー系樹脂100重量部に対して、1～15重量部が好ましい。その添加量分1重量部未満の場合は半導電性を示すグラフト化カーボンゴムの添加量の領域が狭くなり好ましくない。逆に、15重量部を超えると加工性が悪くなるので好ましくない。

【0019】また、本発明では上記した熱可塑性ポリマー系樹脂、グラフト化カーボンゴム、熱可塑性ポリエーテル系樹脂の他に、電解質が添加された半導電性ポリマー系樹脂組成物も提供される。前記した三組成にオキセイナト電解質がさらに添加されることによって、該組成物の体積固有抵抗をさらに低下させることができ。オキセイナト電解質としてはアルカリ金属、またはアルカリ土類金属のチオ硫酸、硫酸、リチ酸塩、硫酸塩、クロロ化物、ハロゲンの酸素酸塩等を用いることができる。これらのうち特に、チオ硫酸カリウム、チオシアニ酸カリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウム、チオシアニ酸ナトリウムを得た。

酸ナトリウム、過塩素酸リチウムは小量の添加で体積固有抵抗を低下させることができる点特に好ましい。そして、その添加量は、熱可塑性ポリマー系樹脂100重量部に対して0.05～2重量部が好ましい。

【0020】本発明の半導電性ポリマー系樹脂組成物は、上記した組成の他に半導電性に悪影響を及ぼさない範囲で合成樹脂の加工の際に通常用いられる酸化防止剤、アントロキシゲン剤、滑剤、加工助剤、顔料等を添加することができる。また、必要に応じて、他の合成樹脂を少量添加することもできる。

【0021】本発明の半導電性ポリマー系樹脂組成物は、上述した熱可塑性ポリマー系樹脂、グラフト化カーボンゴム、熱可塑性ポリエーテル系樹脂、および必要に応じてオキセイナト電解質等を通常のニードル、ローラ、スクリュー、ミキサー、二軸混練機等で混練することによって製造でき、用途に応じて、フィルム、バー、チップ等の形状に形成して使用される。

【0022】

【作用】本発明の半導電性ポリマー系樹脂組成物は熱可塑性ポリマー系樹脂、グラフト化カーボンゴム、および熱可塑性ポリエーテル系樹脂からなる。該半導電性ポリマー系樹脂組成物は熱可塑性ポリマー系樹脂中のグラフト化カーボンゴムの分散性が著しく向上しているため1×10⁻¹～1×10⁻² cmの範囲の所定の体積固有抵抗を精度良く安定して発現することができるばかりでなく、環境依存性、電圧依存性が小さいという特長を有している。また、前記組成にオキセイナト電解質がさらに添加された半導電性ポリマー系樹脂組成物は、上記した良好な性能に加えて体積固有抵抗をさらに低下させることができ、結果としてグラフト化カーボンゴムの使用量を低減させることができる。

【0023】

【実施例】次に、実施例によって、本発明を具体的に説明する。体積固有抵抗は、三氟化ホウ(株)製のインダクタ用モーターとエバキル基を含有するモノマーであるアクリル酸メタクリレートを合計で100重量部、連鎖移動剤として四臭化炭素0.5重量部、シジカル発生剤であるアクリル酸イソブチリル0.1重量部、および先づ第一分散剤として1%のオキセイナトカルボン酸溶液100重量部を仕込み、窒素気流下に80℃で激しく搅拌しながら10時間重合を行った。生成物は、不過、洗浄、乾燥してグラフト化用ポリマーを得た。

【0024】【製造例1～4】搅拌装置、および室温ガス導入管を取り付けた反応容器、表1に示すグラフト化用モーターとエバキル基を含有するモノマーであるアクリル酸メタクリレートを合計で100重量部、連鎖移動剤として四臭化炭素0.5重量部、シジカル発生剤であるアクリル酸イソブチリル0.1重量部、および先づ第一分散剤として1%のオキセイナトカルボン酸溶液100重量部を仕込み、窒素気流下に80℃で激しく搅拌しながら10時間重合を行った。生成物は、不過、洗浄、乾燥してグラフト化用ポリマーを得た。

【0025】

【参考】

	グラフト鎖用モノマー	グリシジルメタクリレート	収率(%)
製造例1	エチルメタクリレート： 75重量部	25重量部	96
製造例2	スチレン： 75重量部	25重量部	94
製造例3	スチレン： 70重量部	5重量部	98
	ブチルメタクリレート： 25重量部		
製造例4	メチルメタクリレート： 60重量部	8重量部	97
	スチレン： 32重量部		

【0026】【製造例5】フルオロエラストマー(フルオロ化ビニリデン-ヘム-化ブロモ)と共重合体にフルオロ化ビニリデンをグラフト共重合したグラフト共重合体、セントラル硝子(株)製、商品名「セントラルノイトG-180」9.5重量部ヒカルボン(グラット)(ケミカルズ)、クイックターナショナル社製、ケミカルズ(グラットEC-600JD)5重量部を2軸混練機を用いて混練造粒し、ヒカルボン(グラット)コンバウンドを調製した。

【0027】【実施例1～4】得られたグラフト鎖の割合が表2に示すとくなるように、ヒカルボン(グラット)コンバウンド(製造例5で得られたもの)、および、グラフト鎖用ポリマー(製造例1～4で得られたもの)をミキサー試験機(株式会社東洋精機製作所製「ラボマスターMIL」)に投入し、175°Cで30分間混練し、「ラボマスター化ヒカルボン(グラット)

*のマスターbatchを製造した。次にポリフルオロ化ビニリデン(KYNAR 710、アトケム社製)100重量部、ポリエーテルエスチルアミド(東レ(株)製、PAS40T)5、3重量部、ヒカルボン(グラット)のマスターbatch所定重量部を日本ロールに供給し混練することによりグラフト化ヒカルボン(グラット)の添加量が表2の領域の半導電性フルオロ系樹脂組成物を得た。これを190°Cで10分間熱圧プレスして厚さ180μmのフィルムを得た。得られたフィルムの体積固有抵抗の(シザーキは0、5桁以内であった。またこのフィルムのヒカルボン(グラット)化ヒカルボン(グラット)の添加量(ヒカルボン(グラット)換算)と体積固有抵抗との関係を図1に示す。

【0028】

【表2】

	グラフト鎖の種類	グラフト化ヒカルボン(グラット)中のグラフト鎖の割合 (重量%)	グラフト化ヒカルボン(グラット)の添加量領域 (重量部)
実施例1	ポリエチルメタクリレート	50	3.1～5.1
実施例2	ポリスチレン	33	2.2～4.3
実施例3	スチレン-ブチルメタクリレート共重合体	33	1.9～3.2
実施例4	メチルメタクリレート-スチレン共重合体	33	2.6～3.6
比較例2	—	0	1.1～1.5

【0029】比較例1】製造例5で得られたヒカルボン(グラット)コンバウンド4.4重量部とポリフルオロ化ビニリデン(KYNAR 710、アトケム社製)5、6重量部とを日本ロールに供給し混練することにより半導電性フルオロ系樹脂組成物を得た。これを190°C、10分間熱圧プレスして厚さ180μmのフィルムを得た。得られたフィルムの体積固有抵抗は1枚のフィルム中で8×10³～2×10³Ω・cmである。

実用に適さないものであった。

【0030】比較例2】ポリフルオロ化ビニリデン(KYNAR 710、アトケム社製)100重量部、ヒカルボン(グラット)コンバウンド(製造例5で得られたもの)を所定重量部、ポリエーテルエスチルアミド(東レ(株)製、PAS40T)5、3重量部を日本ロールに供給し

混練することにより半導電性PVC系樹脂組成物を得た。これらを190°Cで10分間熱圧プレスして厚さ18.0μmのフィルムを得た。得られたフィルムのカーボンブラックの添加量と体積固有抵抗との関係を図1に併せて示す。

【0031】熱可塑性PVC系樹脂、カーボンブラックを添加した比較例1の組成物は、測定位置による体積固有抵抗のバラつきが大きめで実用に適かないものであった。また、比較例2の組成物はカーボンブラックと熱可塑性ポリエーテル系樹脂とを併用することにより半導電性を示すカーボンブラックの添加量領域はある程度大きくなっているもののまだ充分とは言えない。これに対し熱可塑性PVC系樹脂、グラフト化カーボンブラック、熱可塑性ポリエーテル系樹脂の3組成からなる本発明の半導電性PVC系樹脂組成物は、体積固有抵抗のバラつきが少なくて、また半導電性を示すカーボンブラックの添加量領域が比較例2よりも大きめに拡大しており、安定して半導電性を示すPVC系樹脂組成物が容易に得られることがわかる。

【0032】【実施例5】ポリブチルアミド（KYNAR 710、アトケム社製）6.3重量部、カーボンブラック（東海カーボン（株）製、トーラカブック#7550）7重量部、および製造例1で得られたグラフト錫用ポリマー3.5重量部をミキサー試験機（株式会社東洋精機製作所製 ラバープラストミル）を用いて175°Cで30分間混練し、グラフト化カーボンブラックのマスターべーツを製造した。次にこのマスターべーツ5.5重量部、ポリブチルアミド（KYNAR 710、アトケム社製）5.9重量部、およびポリエーテル系樹脂（東レ（株）製、PAS-40T）0.6重量部を日本コールに供給し混練することによりグラフト化カーボンブラックを8.9重量部（カーボンブラック換算で5.9重量部）含有した半導電性PVC系樹脂組成物を得た。これを190°C、10分間プレスして熱圧して厚さ18.0μmのフィルムを得た。得られたフィルムの体積固有抵抗のバラつきは小さく、5桁以内で非常に安定していた。さらに、印加電圧100V、および500Vで測定した体積固有抵抗の比（電圧依存性）、および30°C・80%RHにおける体積固有抵抗と10°C・30%RHにおける体積固有抵抗との比（環境依存性）を測定した。この結果を表3に併せて示す。

【0034】【実施例7】実施例1のうち、グラフト化カーボンブラックの添加量を1.9重量部（カーボンブラック換算で2.4重量部）としたフィルムの印加電圧100V、および500Vで測定した体積固有抵抗の比（電圧依存性）、および30°C・80%RHにおける体積固有抵抗と10°C・30%RHにおける体積固有抵抗との比（環境依存性）を測定した。この結果を表3に併せて示す。

【0035】【実施例8】実施例2のうち、グラフト化カーボンブラックの添加量を3.3重量部（カーボンブラック換算で2.2重量部）としたフィルムの印加電圧100V、および500Vで測定した体積固有抵抗の比（電圧依存性）、および30°C・80%RHにおける体積固有抵抗と10°C・30%RHにおける体積固有抵抗との比（環境依存性）を測定した。この結果を表3に併せて示す。

【0036】【比較例3】比較例2のうち、カーボンブラックの添加量を1.6重量部としたフィルムの印加電圧100V、および500Vで測定した体積固有抵抗の比（電圧依存性）、および30°C・80%RHにおける体積固有抵抗と10°C・30%RHにおける体積固有抵抗との比（環境依存性）を測定した。この結果を表3に併せて示す。

【0037】

【表3】

	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		電圧依存性	環境依存性
	100V	500V		
実施例5	2.5×10^9	4.2×10^8	6.0	5.8
実施例6	1.5×10^{10}	2.8×10^9	5.4	5.9
実施例7	8.3×10^9	1.1×10^9	7.5	5.5
実施例8	7.1×10^9	1.0×10^9	7.1	3.4
比較例3	3.6×10^9	2.6×10^8	13.8	5.5

【0038】表3から明らかなように、実施例5の半導電性フッ素系樹脂組成物は、体積固有抵抗のバラツキが0.5桁以内と非常に安定しているだけでなく、印加電圧100Vと500Vにおける体積固有抵抗の比が6.0倍と小さく、さらに環境依存性も1桁以内と小さく良好である。実施例6の半導電性フッ素系樹脂組成物は、体積固有抵抗のバラツキが0.6桁以内と小さいばかりでなく、イオン電解質を併用しているため同じグラフト化カーボンブラックを用いている実施例7、および8に比べてカーボンブラック換算で1.3重量部と極めて少ない添加量で半導電性領域のフッ素系樹脂組成物を得ることができる。このことは、本発明のフッ素系樹脂組成物の加工性の低下が少なくてなるといいばかりでなく、フッ素樹脂本来の特性を失わないという特長をも有している。

【0039】さらに、実施例7、および8は実施例1、および2で示した諸例のうちの一部につきその電圧依存性、環境依存性を評価したものであり、いずれも小さく良好であった。これに対し、比較例3の組成物は、グラフト化していないカーボンブラックを用いているため電圧依存性が大きかった。

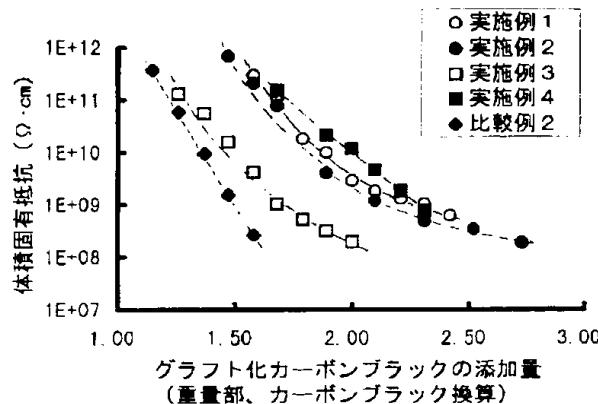
【0040】

* 【発明の効果】以上説明したように本発明の半導電性フッ素系樹脂組成物は、熱可塑性フッ素系樹脂、グラフト化カーボンブラック、および熱可塑性ポリエーテル系樹脂からなるものであり、さらに必要に応じてイオン電解質を添加してなる。該樹脂組成物は、グラフト化カーボンブラック、および熱可塑性ポリエーテル系樹脂との相互作用により広いグラフト化カーボンブラックの添加量領域で半導電性を精度良く発現でき、また電圧依存性、および環境依存性が小さいという特徴を有している。さらに、該樹脂組成物は、熱可塑性樹脂として熱可塑性フッ素系樹脂を用いているためフッ素系樹脂の特徴である非粘着性、防汚性、耐熱性、耐オゾン性、難燃性等をも有している。従って、本発明の半導電性フッ素系樹脂組成物は、特に正確な半導電性が要求される電子等真材料等の分野で好適に使用されるものであり産業に利するところ大であるといえる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～4、および比較例2で得られたフィルムの半導電性フッ素系樹脂組成物中に占めるグラフト化カーボンブラックの添加量(カーボンブラック換算)と体積固有抵抗との関係を示すグラフ。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号
//(C 08 L 27/12
71:12)

F 1

(72) 発明者 金岡 邦夫
香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株
式会社内

(72) 発明者 丹下 善弘
香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株
式会社内

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11323052 A

(43) Date of publication of application: 26 . 11 . 99

(51) Int. Cl

C08L 27/16
C08J 5/18
C08K 5/42
G02B 6/00
G03G 15/02

(21) Application number: 11063378

(22) Date of filing: 10 . 03 . 99

(30) Priority: 12 . 03 . 98 JP 10 82748

(71) Applicant: KUREHA CHEM IND CO LTD

(72) Inventor: KITAMURA HIDEKI
MATSUMAGA SATORU
TERAMOTO KAKICHI

(54) POLY(VINYLDENE FLUORIDE)-BASED RESIN
COMPOSITION

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare the subject composition excellent in transparency and semiconductivity, hardly causing the change in volume resistivity and surface resistivity due to atmospheric humidity change and useful for an electrification member for an electrophotographic copier, etc., by adding a specific quaternary ammonium salt to poly(vinylidene fluoride)-based resin at the specific content ratio.

SOLUTION: This composition is prepared by blending (A) 100 pts.wt. poly(vinylidene fluoride)-based resin [pref. poly(vinylidene fluoride) homopolymer] and (B) 0.03-10 pts.wt. quaternary ammonium compound (pref. tetrabutylammonium hydrogensulfate) selected from a group consisting of (i) an alkyl quaternary ammonium sulfate of formula I (wherein, R¹ to R⁴ are each an alkyl; R⁵ is an alkyl or the like) and (ii) an alkyl quaternary ammonium sulfite of formula II (wherein, R⁶ to R⁹ are each an alkyl; R¹⁰ is an alkyl or the like). The composition is useful as an electrification-controlling material for an electronic part-packaging material, wallpaper, an antistatic partition, etc.

